

## ⑫ 公表特許公報(A)

平5-504602

⑬ 公表 平成5年(1993)7月15日

⑭ Int. Cl.<sup>4</sup>B 22 F 3/00  
B 21 C 23/00  
B 21 J 5/00

識別記号

A  
A  
Z

庁内整理番号

6977-4K  
7511-4E  
6778-4E※審査請求 未請求  
予備審査請求 有

部門(区分) 3(4)

(全 8 頁)

⑮ 発明の名称 急速凝固したマグネシウムベース金属合金の超塑性成形法

⑯ 特 願 平3-505972

⑰ 出 願 平3(1991)2月18日

⑱ 翻訳文提出日 平4(1992)8月20日

⑲ 国際出願 PCT/US91/01048

⑳ 国際公開番号 WO91/13181

㉑ 国際公開日 平3(1991)9月5日

優先権主張 ㉒ 1990年2月20日 ㉓ 米国(US) ㉔ 481,402

⑳ 発 明 者 ダス, サントシユ, ケイ アメリカ合衆国ニュージャージー州07869, ランドルフ, ファーム・ロード 10

㉕ 出 願 人 アライド・シグナル・インコーポレーテッド アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245, モーリスタウン, コロンビア・ロード 101, ビー・オー・ボックス 2245

㉖ 代 理 人 弁理士 湯浅 恭三 外5名

㉗ 指 定 国 AT(広域特許), BE(広域特許), CH(広域特許), DE(広域特許), DK(広域特許), ES(広域特許), FR(広域特許), GB(広域特許), GR(広域特許), IT(広域特許), JP, LU(広域特許), NL(広域特許), SE(広域特許)

最終頁に続く

## 請求の範囲

1. 圧密された金属物品から超塑性成形品を製造する方法において、該物品が本質的に式  $Mg_{1-x}Al_xZn_yX_z$  (式中、Xはマンガン、セリウム、ネオジム、プラセオジムおよびイットリウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、"a"は約0-15原子%、"b"は約0-5原子%、"c"は約0.2-3原子%、残部はマグネシウムおよび付随する不純物であり、ただし存在するアルミニウムと亜鉛の合計は約2-15原子%である) よりなる急速凝固したマグネシウムベース合金粉末を圧縮することにより調製されたものであり、該合金が0.2-1.0ミクロンのサイズの固溶体相の實質的に均一なセル状微目構造、ならびに0.1ミクロン以下のサイズの、マグネシウムおよびアルミニウムを含有する金属間化合物相の析出物からなるミクロ組織を有し、該物品を約0.00021-0.00001m/秒の成形速度で成形する工程からなる方法。

2. 成形工程が約160-275℃の温度で行われる、請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 成形工程が押出し工程である、請求の範囲第2項に記載の方法。

4. 成形工程が鍛造工程である、請求の範囲第2項に記載の方法。

## 明細書

## 急速凝固したマグネシウムベース金属合金の超塑性成形法

## 1. 発明の分野

本発明は、複雑なネット形状への良好な成形性および物品の良好な機械的特性の組み合わせを得るために、急速凝固したマグネシウムベース金属合金の粉末の圧密 (consolidation) により製造されたバルク物品を超塑性成形 (押出し、鍛造および圧延、その他) する方法に関するものである。

## 2. 先行技術の説明

マグネシウム合金はそれらの軽量性、高い比強度、ならびに室温および高められた温度の双方における高い比剛性のため、宇宙空間および自動車工業における構造用として魅力的な候補であると考えられている。マグネシウムは普通の大気条件下では妥当な耐食性を備えているが、塩素含有環境によって攻撃されやすい。さらに電気化学的系列におけるその極端な位置、および腐食性環境においてそれが保護的な自己回償性 (self-healing) の受動膜を形成し得ないことにより表されるマグネシウムの高い化学反応性は、マグネシウム合金をより高度の貴金属と組み合わせた場合に電気化学的攻撃 (galvanic attack) を受けやすいものになっている。構造部材間の電池対形成 (galvanic coupling) のほかに、電気化学的腐食の電極として作用するマグネシウム合金内不均質性のため局所的腐食の起こる可能性がある。マグネシウムのこの寛大な耐食性は著しい制限となっており、マグネシウム合金の大規模な利用を妨害している。

金属系に急速凝固加工法 (RSP) を適用すると結晶粒度および金属間化合物粒度が改良され、固溶体溶解性が向上し、化学的均質性が改良される。圧密に際して結晶粒界を固定するために熱安定性の金属間化合物 ( $Mg_2Si$ ) を選ぶことにより、RSP  $Mg-Al-Zn-Si$  合金において機械的強度の著しい改良 [最高393MPaの0.2%降伏強さ (Y.S.)、最高448MPaの極限引張り強さ (UTS)、最高9%の伸び (E.L.)] を達成することかできる [S. K. ダスら、米国特許第4,675,157号明細書、高力の急速凝固マ

マグネシウムベース金属合金、1987年6月）。Mg-Al-Zn合金に希土類元素（Y、Nd、Pr、Ce）を添加すると、さらにマグネシウム合金の耐食性（3%NaCl水溶液に27℃で $3.4 \times 10^{-4}$ 秒間浸漬した際に11mdd）および機械的特性（最高435MPaのY.S.、最高476MPaのU.T.S.、最高14%のE.L.）が改良される【S.K.グスおよびC.F.チャン、米国特許第4,765,954号明細書、急速凝固した高力の耐食性マグネシウムベース金属合金、1988年8月】。これらの合金は熔融スピニング法を利用して急速凝固加工され、その際液体合金は $10^3-10^4$ °C/秒の速度で冷却され、その間に凝固してリボンまたはシートとなる。その方法はさらに溶融パッドを移動式支持体と共に運ばれる空気境界層による燃焼、過度の酸化および物理的妨害から保護する手段の設置を含む。この保護は、保護ガス、たとえば空気またはCO<sub>2</sub>とSF<sub>6</sub>、還元性ガス、たとえばCO、または不活性ガスの混合物をノズルの周りに収容し、一方では溶融パッドを妨害する可能性のある余分な気流を排除するという2重の目的をもつシュラウド装置（shrouding apparatus）により与えられる。鋼製のリボンまたはシートは一般に25-100μmの厚さである。急速凝固リボンはそれらを通常の装置、たとえばボールミル、ナイフミル、ハンマーミル、微粉砕機、流体エネルギーミルにより機械的に微粉砕しうるのに十分なほど脆い。微粉砕された粉末は真空ホットプレスして約95%の密度の円筒形ビレットとなすか、または直接に同様なサイズにキャニニングされる。次いでこれらのビレットまたはカンを熱間押出しして、押出し比1.4:1-2.2:1の丸または角形のバーにする。

マグネシウム合金は六方晶構造をもつ他の合金と同様に、室温におけるより高められた温度における方がはるかに加工しやすい。室温におけるマグネシウムの基本的変形の機構は、 $\langle 1, 1, -2, 0 \rangle$ 方向に沿った基面上におけるすべり、ならびに $\langle 1, 0, 1, 2 \rangle$ および $\langle 1, 0, -1, 1 \rangle$ 方向の面における双晶化の双方を伴う。比較的高い温度（ $>225^\circ\text{C}$ ）においては離体すべり（ $\langle 1, 0, -1, 1 \rangle$ ） $\langle 1, 1, -2, 0 \rangle$ が作動するようになる。hcpマグネシウムにおけるすべり系の数が限定されているため、多結晶質材料の加工に際して固

性変形適合（coformity）の問題が生じる。その結果、結晶粒界変形の實質的な結晶回転が起こり得ない限り亀裂が生じる。成形されたマグネシウム合金部品の製造に関しては、亀裂を避ける最低温度と軟化を避ける最高温度の間の温度範囲が極めて狭い。常法により処理されたマグネシウム合金の鍛造性は以下の3因子、すなわち合金の固相線温度、変形温度、および結晶粒度に依存する。マグネシウム合金はそれらの固相線温度から55°C（100°F）以内で鍛造されることが多い【Metals Handbook, Forming and Forging, 14巻、第9版、ASMインターナショナル、1988、259-260頁】。例外は高亜鉛合金ZK60であり、これは時にはインゴット凝固に際して生成する低酸素共融混合物を少量含有する。約315°C（600°F）-この共融混合物の融点-以上で行われるこの合金の鍛造は、著しい亀裂を生じる可能性がある。共融混合物を溶解し、より高い固相線温度を回復するために純粋インゴットを高められた温度に長期間保持することにより、この問題は最小限に抑えられる。マグネシウムの鍛造品において発現する機械的特性は、鍛造に際して誘導されたひずみ硬化に依存する。ひずみ硬化は鍛造温度を実用な程度に低く維持することにより達成される；しかし温度が低すぎると、亀裂が生じる。急速凝固したマグネシウム合金から製造された成形マグネシウム部品を金属工法により工作することは比較的稀である。バスコおよびレオンチス（R. S. Busk, T. I. Leontis, "粉末状マグネシウム合金の押出し", *Trans. AIME*, 188 (2) (1950), p. 297-306）は、多数の市販マグネシウム合金の粉末を316°C（600°F）-427°C（800°F）の温度範囲で熱間押出しすることを研究した。粉末から押出された合金の押出し比1.4:1の特性は、永久成形ビレットからの押出し品と著しく異ならなかった。イセローおよびリクタノ（S. Islerow, F. J. Rizzitano, "ミクロ納入したマグネシウムZK60A合金", *Int'l J. of Powder Metallurgy and Powder Technology*, 10 (3) (1974), p. 217-227）は、回転電極法により製造された市販のZK60Aマグネシウム合金粉末について、周囲温度から371

°C（700°F）までの種々の押出し温度を用いた。室温押出し品の機械的特性はバスコおよびレオンチスによって得られたものより有意に良好であったが、 $221^\circ\text{C}$ （ $430^\circ\text{F}$ ）で押出されたものは常法により処理されたものと急速凝固材料との間で有意差を示さなかった。しかし彼らは破断面に有意の離層を認めているので、室温押出し品からの縦方向の機械的特性を比較する際には注意を払わなければならない；また横方向の特性は著しく劣る可能性がある。

当技術分野には、急速凝固マグネシウム合金、特に合金に高い強度および良好な延性と共に良好な耐食性を付与する金属間化合物が均一分散含有されるものから圧密された複合なネット状物品を経済的に製造することが依然として要望されている。

#### 発明の要約

本発明は、高力耐食性マグネシウムベース合金から加工された超塑性成形性金属の複合なネット状物品（superplastic forming metal complex net shape article）の製造を提供する。この合金は急速凝固して（rapidly solidified）リボンまたは粉末となし、微細なミクロ組織（fine microstructure）を備えたバルク造形品に圧密するのに特に適している。一般にこれらの合金は本質的に式Mg...Al...Zn...X...からなる組成をもち、式中のXはマンガン、セリウム、ネオジム、プラセオジムおよびイットリウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、"a"は約0-15原子%、"b"は約0-4原子%、"c"は約0.2-3原子%、残部はマグネシウムおよび付随する不純物であり、ただし存在するアルミニウムと亜鉛の合計は約2-15原子%である。

本発明の成形品に用いられるマグネシウム合金は、溶融スピニング法を利用して急速凝固加工され、その際液体合金は $10^3-10^4$ °C/秒の速度で冷却され、その間に固体リボンまたはシートに成形される。その方法はさらに溶融パッドを移動式支持体と共に運ばれる空気境界層による燃焼、過度の酸化および物理的妨害から保護する手段の設置を含む。この保護は、保護ガス、たとえば空気またはCO<sub>2</sub>とSF<sub>6</sub>、還元性ガス、たとえばCO、または不活性ガスの混合物をノズルの周りに収容し、一方では溶融パッドを妨害する可能性のある余分な気流を

排除するという2重の目的をもつシュラウド装置により与えられる。

合金元素マンガン、セリウム、ネオジム、プラセオジムおよびイットリウムは、合金組成に応じて急速凝固加工に際し金属間化合物相、たとえばMg<sub>2</sub>Si、Al<sub>2</sub>Nd、Mg<sub>2</sub>Pr、Al<sub>2</sub>Yの微細な均一分散物を形成する。これらの微細に分散した金属間化合物相は合金の強度を高め、高められた温度での粉末の圧密に際して結晶粒界を固定することによって微細な結晶粒度を維持するのに役立つ。合金元素アルミニウムおよび亜鉛を添加することは、マトリックス固溶体の強化によって、およびある種の熱処理性析出物、たとえばMg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>およびMg<sub>2</sub>Znの形成によって、強度に寄与する。

本発明によれば、成形品は圧密された金属合金物品から製造される。物品の圧密は、マグネシウムベース合金の粉末粒子をキャニニングして、またはキャニニングせずに圧縮し、そしてガス抜きすることにより行われる。粉末粒子は真空中で150-275°Cのプレス温度に加熱することにより熱間プレスすることができ、これにより分散した金属間化合物相の粗大化が最小限に抑えられる。これらの粉末粒子は常法、たとえば押出しにより、バルク造形品に成形することができる。本発明は、成形されたマグネシウム部品を鍛造および超塑性成形（0.00021-0.00001m/秒の速度で160-275°Cの温度において）により金属工法して、複合なネット状となす方法を提供する。

上記方法によりマグネシウムベース合金から製造された圧密金属物品は、良好な耐食性（すなわち3%NaCl水溶液に25°Cで96時間浸漬した場合、50mil/年（1.27mm/年）以下の腐食速度）、ならびに高い屈強引張り強さ【最高513MPa（74.4ksi）】および良好な延性（すなわち>5%の引張り伸び）を室温で示す。圧密物品から製造された超塑性成形品において提示されるこれらの特性の組み合わせは、通常のマグネシウム合金よりはるかに優れている。これらの成形品は高い強度および延性と共に良好な耐食性が重要であるヘリコプター、ミサイルおよび機体の構造部材としての用途に適している。

#### 図面の簡単な説明

以下の詳細な説明および添付の図面を参照することによって本発明はより十分

に理解され、多くの利点が明らかになるであろう：

第1(a)図は合金 $Mg_{91}Zn_7Al_1Ce_1$ の焼放しリボンの透過型電子顕微鏡写真であり、その微細な結晶粒位および析出物を示す：

第1(b)図は合金 $Mg_{91}Zn_7Al_1Y_1$ の焼放しリボンの透過型電子顕微鏡写真である：

第2(a)図は合金 $Mg_{91}Zn_7Al_1Ce_1$ の押出しし放しのバルク圧縮品の透過型電子顕微鏡写真である：

第2(b)図は合金 $Mg_{91}Zn_7Al_1Y_1$ の押出しし放しのバルク圧縮品の透過型電子顕微鏡写真であり、圧縮後に保持される微細な結晶粒位および分散粒位を示す：

第3(a)図は合金 $Mg_{91}Zn_7Al_1Nd_1$ から180℃の温度において中程度の速度で圧密された鍛造品の顕微鏡写真である；および

第3(b)図は合金 $Mg_{91}Zn_7Al_1Nd_1$ から160℃の温度において低速で圧密された鍛造品の顕微鏡写真であり、ひずみ速度が合金の超塑性成形性に及ぼす影響を示す。

#### 発明の詳細な説明および好ましい形態

本発明によれば、急速凝固合金から圧密された物品より成形品が製造される。この合金は本質的にアルミニウム約0-15原子%、亜鉛約0-4原子%、マンガ、セリウム、ネオジム、プラセオジムおよびイットリウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素約0.2-3原子%と合金した公称上純粋なマグネシウムからなり、残部はマグネシウムおよび付随する不純物であり、ただし存在するアルミニウムおよび亜鉛の合計は約2-15原子%である。この合金を保護性環境中で溶融し；保護性環境内で溶融物を急速に移動している冷却面と接触する方向に向けることにより少なくとも約10℃/秒の速度で急冷し、これにより急速凝固リボンを形成する。これらの合金リボンは高い強度および高い硬度（すなわち少なくとも約125 kg/mm<sup>2</sup>のマイクロビッカース硬度）を備えている。アルミニウムを亜鉛の添加なしに合金する場合、最小アルミニウム含量は好ましくは約6原子%以上である。

粉末は既知の方法、たとえば熱間アイソスタックプレス、熱間圧延、熱間押出し、熱間鍛造、冷間プレスおよびこれに続く焼結などによって圧密して、十分に緻密なバルク部品となすことができる。一般にこれらの合金の微粉砕粉末は直径50-110mm、長さ50-140mmの円筒形ピレットに真空ホットプレスされるか、または直接に直径が最高280mmにキャニシングされる。次いでこれらのピレットまたはカンは0.00021-0.00001m/秒の速度で熱間押出して、押出し比14:1-22:1の丸または角形のバーにする。一般に押出したバーは最短寸法において測定して少なくとも6mmの厚さを持ち、次いで熱間圧延して厚さ1mmのプレートとなしうる。押出し温度は普通は150-275℃である。押出されたバーは0.00021-0.00001m/秒の速度で超塑性成形することにより、最短方向に沿って測定して少なくとも1mmの厚さをもつ複雑な平均な形状に加工することもできる。超塑性成形温度は160-275℃である。意外にも、このh.c.p.金属の超塑性成形が可能であること、およびこれらの合金の超塑性成形は通常の成形/鍛造温度より低い成形/鍛造温度を可能にすることが見出された。

圧密のち得られるマイクロ組織は合金組成および圧密条件に依存する。高温での過度の期間は微細な析出物を最適なサブミクロンサイズより粗大化し、特性の劣化、すなわち硬度および強度の低下をもたらす可能性がある。従って、通常の成形より低い温度における超塑性成形が可能であることにより、マイクロ組織を改良し、強度を高める機会が提供される。

第2(a)および2(b)図に、それぞれ合金 $Mg_{91}Zn_7Al_1Ce_1$ および $Mg_{91}Zn_7Al_1Y_1$ につき典型的に示されるように、本発明の圧縮圧密された物品は平均粒位0.5μmの固溶体相からなり、合金に応じて実質的に均一に分布した分散金属間化合物相 $Mg_2X$ （ $X=Ce, Pr$ ）、 $Al_3Nd$ または $Al_3Y$ を含有し、さらにこのマイクロ組織は相 $Mg_{17}Al_{12}$ のアルミニウム含有析出物および亜鉛含有相 $MgZn$ を含む。 $Mg_{17}Al_{12}$ 相および $MgZn$ 相は双方とも通常は $Mg_2X$ 相より大きく、圧密温度に応じて0.5-1.0μmのサイズである。

本発明の成形品がそれから製造される圧密物品の合金は、光学顕微鏡写真によつては解像されない極めて微細なマイクロ組織をもつ。透過型電子顕微鏡写真によれば、0.2-1.0μmのサイズの固溶体相の均一なセル状網目構造（cellular network）が、0.1μm以下であつてマグネシウムおよび本発明に従つて添加された他の元素からなる極めて微細な2元または3元金属間化合物相の析出物と共に解明される。

本発明の合金の機械的特性【たとえば0.2%降伏強さ（YS）および極限引張り強さ（UTS）】は、金属間化合物相の析出物が平均サイズ0.1μm以下である場合、より好ましくは平均サイズ0.03-0.07μmである場合に、実質的に改良される。平均サイズ0.1μm以下の金属間化合物相の析出物が存在することによって、高められた温度における粉末の圧密に際して結晶粒界が固定され、その結果高温圧密に際して微細な結晶粒位が実質的に保持される。

第1(a)および1(b)図には、それぞれ本質的に組成 $Mg_{91}Zn_7Al_1Ce_1$ および $Mg_{91}Zn_7Al_1Y_1$ からなる合金より製造されたリボンのマイクロ組織が示される。図示されたマイクロ組織は10℃/秒以上の冷却速度で凝固した試料に典型的なものであり、140-200 kg/mm<sup>2</sup>の高い硬度に等与する。 $Mg-Al-Zn-X$ 合金の高い硬度は、焼放しリボンに見られる微細なマイクロ組織によって理解される。 $Ce, Pr$ および $Nd$ を含有する合金の焼放しマイクロ組織は極めて類似しており、セルの内部およびセル境界の双方に $Mg_2X$ （ $X=Ce, Pr$ ）析出物を含むセル状マイクロ組織を示す（第1(a)図）。 $Y$ および $Nd$ を含有する合金は、第1(b)図全体に均一分散した $Al_3X$ （ $X=Y, Nd$ ）の微細な球状析出物を示す。

焼放しのリボンまたはシートは一般に25-100μmの厚さである。上記組成の急速凝固材料は、それらを通常の装置、たとえばボールミル、ナイフミル、ハンマーミル、微粉砕機、液体エネルギーミルなどにより機械的に微粉砕しうるのに十分なほど脆い。リボンを微粉砕する程度に応じて、種々の粒位が得られる。通常は粉末は平均厚さ100μm以下の小平板からなる。これらの小平板は微粉砕に際してリボンの破砕により生じた不規則な形状を特色とする。

室温（約20℃）では、圧縮圧密された物品はロックウェルB硬度少なくとも約55を示し、より一般的には65以上である。さらに、本発明の成形品がそれから製造される圧密物品の極限引張り強さは少なくとも約378 MPa（55 ksi）である。室温におけるこれらの合金の高い強度【最高456 MPa（66.2 ksi）の0.2%YSおよび最高513 MPa（74.4 ksi）のUTS】は、100℃で試験した場合はそれらの室温値の2/3【0.2%YS=250-330 MPa（36.3-48.0 ksi）、UTS=300-380 MPa（43.6-55.2 ksi）】に低下し、150℃で試験した場合はそれらの室温値の1/3または1/4【0.2%YS=110-160 MPa（16.0-23.2 ksi）、UTS=140-190 MPa（20.3-27.6 ksi）】に低下する。これらの強度低下に伴って、伸びが10-40倍増大し、それぞれ100℃（伸び45-65%）および150℃（伸び190-220%）において破断し、150℃における強度水準は炭素鋼インゴット合金ZK60およびAZ91HPに匹敵する。圧密物品の機械的特性はひずみ速度にも強く依存する。一定の温度においては、ひずみ速度が増大すると引張り強さが増大する。さらに、ひずみ速度に対する強度の依存性は温度の上昇に伴って増大する。高温および低いひずみ速度における試験によって、延性は改良される傾向を示す。圧密物品において超塑性挙動（伸び>100%）は試験温度150℃およびひずみ速度<1×10<sup>-3</sup>/秒において生じた。合金の低い流れ応力および高い延性の組み合わせによって、それらは超塑性成形、たとえば熱間圧延および熱間鍛造に極めて有用なものとなる。低速で精密ダイにより鍛造した場合、複雑な部品を1工程で、卓越した形状精度において、歪みなしに成形することができる。低いひずみ速度におけるこれらの合金の極めて低い流れ応力は、これらの鍛造品を160℃程度の低い温度で軽量プレスにおいて製造しうることを意味する。

以下の実施例は本発明をより完全に理解するために提示される。本発明を説明するために示された個々の手法、条件、材料および報告されたデータは例示であつて、本発明の範囲を限定するものと解すべきではない。

## 実施例1

リボン材を上記の方法に従い、過圧されたアルゴンまたはヘリウムを用いて熔融マグネシウム合金をノズルから約900-1500m/分の表面速度を生じると同時に回転している水冷式銅合金ホイール上へ押出すことにより製造した。リボンは0.5-2.5cmの幅であり、約25-100μmの厚さであった。

熔融時に添加された溶媒重量に基づく合金の公称組成をこれらの焼致し硬度値と共に第1表にまとめる。硬度値は冷却支持体に面したリボン表面において測定される。この表面は通常は他方の表面より平滑である。本発明の成形品に用いたこれらのMg-Al-Zn-X合金のミクロ硬度は140-200Kg/mm<sup>2</sup>である。焼致し硬度は希土類含量が増大するに伴って増大する。各種の希土類元素がMg-Al-Zn-X合金に及ぼす硬度増大作用は類似する。比較のため、同様に第1表に市販の耐食性高純度マグネシウムAZ91C-HP合金の硬度を挙げる。本発明の成形品に用いた合金の硬度は市販のAZ91C-HP合金より高いことが分かる。

第1表

R. S. Mg-Al-Zn-X焼致しリボンの  
ミクロ硬度値 (Kg/mm<sup>2</sup>)

試料	合金の公称原子%	硬度
1	Mg <sub>92.5</sub> Al <sub>3</sub> Co <sub>0.5</sub>	151
2	Mg <sub>92.5</sub> Al <sub>3</sub> Co <sub>1</sub>	166
3	Mg <sub>92.5</sub> Al <sub>3</sub> Fe <sub>0.5</sub>	150
4	Mg <sub>91.5</sub> Al <sub>3</sub> Y <sub>2</sub>	201
5	Mg <sub>88</sub> Al <sub>11</sub> Mn <sub>1</sub>	162
6	Mg <sub>88.5</sub> Al <sub>11</sub> Mn <sub>0.5</sub>	140
7	Mg <sub>92.5</sub> Al <sub>3</sub> Nd <sub>1</sub>	183

## 本発明の範囲外の合金

市販の合金AZ91C-HP

8 (Mg<sub>91.7</sub>Al<sub>8.0</sub>Zn<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.1</sub>) 116

第2表

急速凝固Mg-Al-Zn-X合金押出し品の望遠特性

公称組成 (原子%)	密度 (g/c.c.)	硬度 (R <sub>c</sub> )	Y. S. MPa(Ksi)	U. T. S. MPa(Ksi)	伸び (%)
Mg <sub>92.5</sub> Al <sub>3</sub> Co <sub>0.5</sub>	1.89	66	359 (52.1)	425 (61.7)	17.5
Mg <sub>92.5</sub> Al <sub>3</sub> Co <sub>1</sub>	1.93	77	425 (61.7)	487 (70.6)	10.1
Mg <sub>92.5</sub> Al <sub>3</sub> Fe <sub>0.5</sub>	1.69	65	352 (51.1)	427 (61.9)	15.9
Mg <sub>91.5</sub> Al <sub>3</sub> Y <sub>2</sub>	1.93	81	456 (66.2)	513 (74.4)	5.0
Mg <sub>88</sub> Al <sub>11</sub> Mn <sub>1</sub>	1.81	66	373 (54.2)	391 (56.8)	3.5
Mg <sub>92.5</sub> Al <sub>3</sub> Nd <sub>1</sub>	1.94	80	436 (63.3)	476 (69.1)	13.8

## 本発明の範囲外の合金

市販の合金

EX 60 A-T5  
(Mg<sub>97.7</sub>Al<sub>2.1</sub>Fe<sub>0.2</sub>) 1.83 50 303 (43.9) 365 (52.9) 11.0  
AZ 91 HP-T6  
(Mg<sub>91.7</sub>Al<sub>8.0</sub>Zn<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.1</sub>)  
1.83 50 131 (19.0) 276 (40.0) 5.0

## 実施例2

急速凝固Mg-Al-Zn-X合金の焼致しリボンおよびバルク押出し試験片を透過型電子顕微鏡検査用として、ジェットシンニング (jet thinning) およびイオンミリングの組み合わせにより調製した。第3表に示すように、選ばれたR. S. Mg-Al-Zn-X焼致し試料の定量的ミクロ組織分析は、微細な結晶粒度0.36-0.70μmおよび微細なセルサイズ0.09-0.34μmマグネシウム結晶粒が上記の急速凝固法により得られたことを示す。0.04-0.07μmの微細な分散質サイズのマグネシウム-希土類またはアルミニウム-希土類金属間化合物も得られる。高い融点および制限された固溶体溶解

## 実施例2

急速凝固リボンをまずナイフミリングし、次いでハンマミリングして-40マッシュの粉末を調製した。粉末を真空ガス抜きし、200-275℃で熱間プレスした。この圧縮体を200-250℃の温度で押出し比14:1-22:1において押出した。圧縮体は押出し温度で約20分から4時間ソークされた。押出されたバルク圧縮バーから引張り試験を機械加工し、1軸引張りによりひずみ速度約5.5×10<sup>-4</sup>/秒で重量において引張り特性を測定した。引張り特性を重量で測定したロックウェルB (R<sub>c</sub>) 硬度と共に第2表にまとめる。これらの合金は55-約81R<sub>c</sub>の高い硬度を示す。

大部分の市販のマグネシウム合金は約50R<sub>c</sub>の硬度をもつ。通常のアルキメデス法により測定したバルク圧縮試料の密度を同様に第2表に挙げる。

本発明の合金の降伏強さ (Y S) および極限引張り強さ (U T S) は双方とも著しく高い。たとえば合金Mg<sub>91.5</sub>Al<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>は66.2Ksiの降伏強さおよび74.4KsiのU T Sをもち、これは通常のアルミニウム合金、たとえば7075に類似し、ある種の市販の低密度アルミニウム-リチウム合金の強度に近接する。これらのマグネシウム合金の密度は通常のアルミニウム合金についての密度2.75g/c.c. および現在宇宙空間用として考慮されている進歩したある種の低密度アルミニウム-リチウム合金についての2.49g/c.c.と比較して、わずかに1.93g/c.c.である。従って比強度 (強度/密度) に基づいて、これらのマグネシウムベース合金は宇宙空間用として顕著な利点をもたらす。若干の合金においては延性が極めて良好であり、工芸用として適している。たとえばMg<sub>91.5</sub>Al<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>は66.2Ksiの降伏強さ、74.4KsiのU T Sおよび5.0%の伸びを示し、これは強度および延性の組み合わせを考慮した場合、市販の合金ZK60AおよびAZ91C-HPより優れている。これらのマグネシウムベース合金は、軍用、たとえば装甲板加工工具用サボット (sabot) および機体など、高い強度を要する場合に用いられる。

性的ため、これらのアルミニウム-希土類またはマグネシウム-希土類金属間化合物の微細な分散質は高温圧密に照して認めうるほどに粗大化せず、押出しし放し試料について第2図の顕微鏡写真および第3表の定量的結果に示すように、結晶粒界を固定するのに極めて有効である。これらの微細な結晶粒度および分散質サイズによって、実施例2に示す常法により処理された材料と比較して機械的性質が著しく改良される。

第3表

選ばれたR. S. Mg-Al-Zn-Xの  
焼致しおよび押出し試料のTEMミクロ組織分析

No.	公称組成 (原子%)	セル サイズ (μm)	析出物サイズ(μm)	Mg Zn
1	Mg <sub>92.5</sub> Al <sub>3</sub> Co <sub>1</sub> (a)	0.56	0.14	0.07
2	Mg <sub>92.5</sub> Al <sub>3</sub> Co <sub>1</sub> (b)	0.70	-	0.56
3	Mg <sub>92.5</sub> Al <sub>3</sub> Fe <sub>0.5</sub> (a)	0.70	0.34	0.15
4	Mg <sub>92.5</sub> Al <sub>3</sub> Fe <sub>0.5</sub> (b)	0.70	-	0.13
5	Mg <sub>91.5</sub> Al <sub>3</sub> Y <sub>2</sub> (b)	0.36	-	0.23

第3表 (続)

No.	析出物サイズ(μm)		体積分率
	Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub>	Al <sub>2</sub> X (X=Co, Fe)	
1	-	0.04	-
2	0.56	0.04	2.33
3	0.15	0.04	-
4	0.65	0.03	2.02
5	0.23	-	0.04 2.56

(a) 焼致し

(b) 押出しし放し

#### 実施例4

温度およびひずみ速度が押出しMg-Al-Zn-X合金の引張り特性に及ぼす影響を、 $2 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-1}$  /秒のひずみ速度および室温から150℃までの温度における1軸引張りにより評価した。試験前に試料を試験温度に30分間保持した。押出しMg-Al-Zn-X合金の室温引張り強さに比べて、100℃でひずみ速度 $5 \times 10^{-3}$  /秒において試験した場合、Y. S. は約38-41 ksiに低下し、U. T. S. は44-48 ksiに低下し、伸びは50%に増大する。試料を150℃で試験した場合、さらに引張り強さが低下し(Y. S. = 16-18 ksi, U. T. S. = 21-22 ksi)、これに伴って高い伸び(伸び=200%)が生じる。これらの希土類含有合金における超塑性挙動(伸び>100%)は、急速凝固法により得られる微細な結晶粒度および分散相粒度によるものである。

#### 第4表

押出しし放しR. S. Mg-Al-Zn-X合金の  
高められた温度における引張り特性(ひずみ速度 $5 \times 10^{-3}$  /秒)

No.	公称組成 (原子%)	試験温度 (°C)	Y.S. MPa (ksi)	U.T.S. MPa (ksi)	伸び (%)
1	Mg <sub>91</sub> Sn <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> V <sub>2</sub>	100	282 (41.7)	320 (47.9)	52.3
		150	110 (16.0)	148 (21.5)	219.7
2	Mg <sub>92</sub> Zn <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> Nd <sub>1</sub>	50	393 (57.4)	444 (64.3)	28.4
		100	258 (37.3)	305 (44.3)	50.3
		150	125 (18.2)	153 (22.2)	199.8

圧密物品の引張り特性はひずみ速度にも依存する(第5表)。一定の温度では、ひずみ速度が増大すると引張り強さが増大する。さらに強度のひずみ速度依存性は温度の上昇に伴って増大する。高温および低いひずみ速度における試験によって、延性は改良される傾向を示す。押出しし放しのバーにおいて、超塑性挙動(伸び>100%)は試験温度150℃およびひずみ速度 $<1 \times 10^{-3}$  /秒において

#### 第5表

普通速度で押出された

鍛造R. S. Mg<sub>92</sub>Zn<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>Nd<sub>1</sub>押出し品の室温引張り特性

鍛造温度 (°C)	ラム 速度	亀裂	Y. S. MPa (ksi)	U. T. S. MPa (ksi)	伸び (%)
150	低	ごく小さい	444 (64.5)	499 (72.5)	10.2
180	低	無し	451 (65.5)	505 (73.4)	12.8
180	高	大きい	-----	-----	-----
220	高	無し	451 (65.0)	516 (75.0)	13.0

#### 第6表

低速で押出された

鍛造R. S. Mg<sub>92</sub>Zn<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>Nd<sub>1</sub>押出し品の室温引張り特性

鍛造温度 (°C)	ラム 速度	亀裂	Y. S. MPa (ksi)	U. T. S. MPa (ksi)	伸び (%)
150	低	ごく小さい	461 (67.0)	523 (76.0)	8.4
160	低	無し	450 (65.4)	512 (74.4)	9.1
190	低	無し	484 (70.3)	540 (78.6)	6.8
210	低	無し	457 (66.4)	510 (74.1)	8.8
220	高	大きい	-----	-----	-----
230	高	小さい	469 (68.1)	536 (77.9)	7.6
240	高	小さい	470 (68.3)	529 (76.9)	7.2

#### 特表平5-504602 (5)

生じた。本発明の合金の低い流れ応力(降伏強さ25 ksi)および高い延性(>100%)の組み合わせによって、それらは超塑性成形、たとえば熱間鍛造に極めて有用なものとなる。第3図は、160℃において低速で、および180℃において中程度の速度で鍛造されたMg<sub>92</sub>Zn<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>Nd<sub>1</sub>の2種の押出しバーを示す。試料が中程度の速度(0.00021 m/秒)で鍛造された場合、大きな亀裂が生じた(第3(a)図)。ラム速度を0.00001 m/秒に低下させると、試料の亀裂は除かれ、成形性が改良された(第3(b)図)。鍛造し放しの試料の機械的特性は押出しし放しの試料とほぼ等しい(第6、7表)。低速で精密ダイにより鍛造した場合、複雑な部品を1工程で、卓越した形状精度において、亀裂なしに成形することができる。市販の合金ZK60Aにおいては同じ鍛造条件下で著しい亀裂が見られた点に注目すべきである。

#### 第5表

温度およびひずみ速度が

押出しし放しのR. S. Mg<sub>92</sub>Zn<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>Nd<sub>1</sub>合金の  
引張り特性に及ぼす影響

試験温度 (°C)	ひずみ速度 ( $\times 10^{-3}$ /sec)	Y. S. MPa (ksi)	U. T. S. MPa (ksi)	伸び (%)
20	2.5	398 (57.8)	449 (65.3)	18.0
20	55.0	403 (58.6)	454 (65.9)	11.7
20	250.0	450 (65.4)	497 (72.2)	3.4
50	2.5	332 (48.3)	375 (54.3)	36.1
50	55.0	393 (57.4)	444 (64.3)	28.4
50	250.0	400 (58.1)	449 (65.3)	21.3
100	2.5	169 (24.3)	200 (29.1)	104.5
100	55.0	258 (37.3)	305 (44.3)	50.3
100	250.0	287 (41.7)	338 (49.1)	45.9
150	2.5	38 (6.3)	63 (9.1)	139.6
150	55.0	125 (18.2)	153 (22.2)	199.8
150	250.0	164 (23.8)	200 (29.1)	79.4

#### 実施例5

本発明により製造された直径1" (2.54 cm) の押出し品(R. S. Mg<sub>92</sub>Zn<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>Nd<sub>1</sub>)の室温引張り特性を評価し、先行技術[S. K. デスおよびC. F. チャン、米国特許第4,765,954号明細書、急速凝固した高力の耐食性マグネシウムベース合金、1988年8月]により製造された押出し品の引張り特性と比較した(第8表)。先行技術に記載の方法による押出し品には著しい変形が生じるため、押出しに際して温度が上昇する。その結果、先行技術による押出し品は高温の影響を受け、所出物の粗大化、ならびに降伏強さおよび極限引張り強さなどの機械的特性の低下、ならびに成形品におけるこれらの機械的特性の不均一性を生じる可能性がある。しかし超塑性成形法により、押出しに際しての断熱的な熱の影響が最小限に抑えられ、押出し品全体において顕著に均一な機械的特性が得られる。

#### 第8表

本発明および先行技術により製造された

直径1" (2.54 cm) の押出し品(R. S. Mg<sub>92</sub>Zn<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>Nd<sub>1</sub>)の  
室温引張り特性の比較

成形法	前部からの セクション	Y. S. (ksi)	U. T. S. (ksi)	伸び (%)
先行技術	0"	67	74	9
	24" (約61cm)	61	68	15
本発明	0"	67	74	12
本発明	24" (約61cm)	67	74	13

以上、本発明につきかなり詳細に述べたが、これらの詳細に固執する必要はなく、他の変更が当業者には自明であり、これらはすべて請求の範囲に定めた本発明の範囲に含まれる。



Figure 1(a)

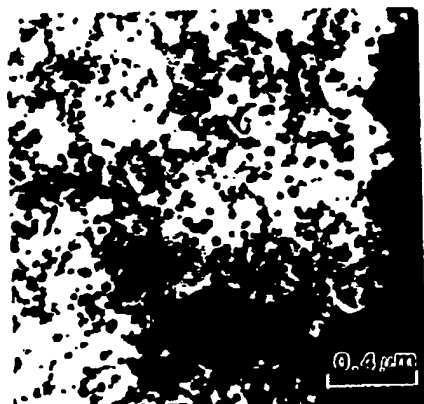


Figure 1(b)



Figure 2(a)

BEST AVAILABLE COPY



Figure 2(b)

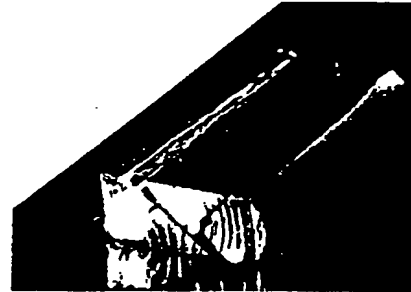


Figure 3(a)

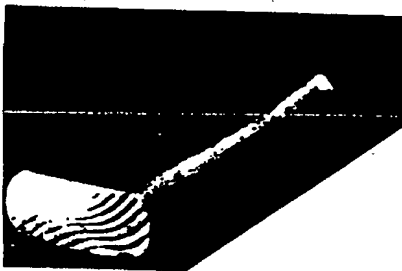


Figure 3(b)

#### 要約書

急速凝固マグネシウムベース金属合金からなる複雑な部品が、160-275℃の温度において0.00021-0.00001m/秒の速度で塑性成形することにより製造され、それらの成形性は改良され、成形をより低い温度で実施することが可能となる。急速凝固マグネシウムベース合金は本質的に式Mg...Al,Zn,X...からなる組成をもち、式中のXはマンガン、セリウム、ネオジム、プラセオジムおよびイットリウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、"a"は約0-15原子%、"b"は約0-4原子%、"c"は約0.2-3原子%、残部はマグネシウムおよび付随する不純物であり、ただし存在するアルミニウムと亜鉛の合計は約2-15原子%である。これらの合金は微細な結晶粒度の微細に分散したマグネシウム-アルミニウム-希土類金属固化合物相を含む。成形すると、その部品は高い極限引張り強さおよび良好な延性と共に良好な耐食性を示し、これらの特性の組み合わせは通常のマグネシウム合金のものより優れている。この部品は高い強度および延性と共に良好な耐食性が重要であるヘリコプター、ミサイルおよび機体の構造部材として用いるのに適している。

特表平5-504602 (8)

国際調査報告

US 9101048  
SA 45409

International Application No. PCT/US 91/01048

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER in parent (PCT) and national phase, where any

According to International Patent Classification (IPC) or a sub-division thereof and IFC

IPC: C 22 C 1/04, C 22 F 1/06

CLASSIFICATION SYMBOLS

Classification Symbol: C 22 C, C 22 F

Documents described other than International Publications

in the form that such documents are included in the Patent Document

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category: C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M, N, O, P, Q, R, S, T, U, V, W, X, Y, Z, AA, AB, AC, AD, AE, AF, AG, AH, AI, AJ, AK, AL, AM, AN, AO, AP, AQ, AR, AS, AT, AU, AV, AW, AX, AY, AZ, BA, BB, BC, BD, BE, BF, BG, BH, BI, BJ, BK, BL, BM, BN, BO, BP, BQ, BR, BS, BT, BU, BV, BW, BX, BY, BZ, CA, CB, CC, CD, CE, CF, CG, CH, CI, CJ, CK, CL, CM, CN, CO, CP, CQ, CR, CS, CT, CU, CV, CW, CX, CY, CZ, DA, DB, DC, DD, DE, DF, DG, DH, DI, DJ, DK, DL, DM, DN, DO, DP, DQ, DR, DS, DT, DU, DV, DW, DX, DY, DZ, EA, EB, EC, ED, EE, EF, EG, EH, EI, EJ, EK, EL, EM, EN, EO, EP, EQ, ER, ES, ET, EU, EV, EW, EX, EY, EZ, FA, FB, FC, FD, FE, FF, FG, FH, FI, FJ, FK, FL, FM, FN, FO, FP, FQ, FR, FS, FT, FU, FV, FW, FX, FY, FZ, GA, GB, GC, GD, GE, GF, GH, GI, GJ, GK, GL, GM, GN, GO, GP, GQ, GR, GS, GT, GU, GV, GW, GX, GY, GZ, HA, HB, HC, HD, HE, HF, HG, HH, HI, HJ, HK, HL, HM, HN, HO, HP, HQ, HR, HS, HT, HU, HV, HW, HX, HY, HZ, IA, IB, IC, ID, IE, IF, IG, IH, II, IJ, IK, IL, IM, IN, IO, IP, IQ, IR, IS, IT, IU, IV, IW, IX, IY, IZ, JA, JB, JC, JD, JE, JF, JG, JH, JI, JJ, JK, JL, JM, JN, JO, JP, JQ, JR, JS, JT, JU, JV, JW, JX, JY, JZ, KA, KB, KC, KD, KE, KF, KG, KH, KI, KJ, KK, KL, KM, KN, KO, KP, KQ, KR, KS, KT, KU, KV, KW, KX, KY, KZ, LA, LB, LC, LD, LE, LF, LG, LH, LI, LJ, LK, LL, LM, LN, LO, LP, LQ, LR, LS, LT, LU, LV, LW, LX, LY, LZ, MA, MB, MC, MD, ME, MF, MG, MH, MI, MJ, MK, ML, MN, MO, MP, MQ, MR, MS, MT, MU, MV, MW, MX, MY, MZ, NA, NB, NC, ND, NE, NF, NG, NH, NI, NJ, NK, NL, NM, NN, NO, NP, NQ, NR, NS, NT, NU, NV, NW, NX, NY, NZ, OA, OB, OC, OD, OE, OF, OG, OH, OI, OJ, OK, OL, OM, ON, OO, OP, OQ, OR, OS, OT, OU, OV, OW, OX, OY, OZ, PA, PB, PC, PD, PE, PF, PG, PH, PI, PJ, PK, PL, PM, PN, PO, PP, PQ, PR, PS, PT, PU, PV, PW, PX, PY, PZ, QA, QB, QC, QD, QE, QF, QG, QH, QI, QJ, QK, QL, QM, QN, QO, QP, QQ, QR, QS, QT, QU, QV, QW, QX, QY, QZ, RA, RB, RC, RD, RE, RF, RG, RH, RI, RJ, RK, RL, RM, RN, RO, RP, RQ, RR, RS, RT, RU, RV, RW, RX, RY, RZ, SA, SB, SC, SD, SE, SF, SG, SH, SI, SJ, SK, SL, SM, SN, SO, SP, SQ, SR, SS, ST, SU, SV, SW, SX, SY, SZ, TA, TB, TC, TD, TE, TF, TG, TH, TI, TJ, TK, TL, TM, TN, TO, TP, TQ, TR, TS, TT, TU, TV, TW, TX, TY, TZ, UA, UB, UC, UD, UE, UF, UG, UH, UI, UJ, UK, UL, UM, UN, UO, UP, UQ, UR, US, UT, UU, UV, UW, UX, UY, UZ, VA, VB, VC, VD, VE, VF, VG, VH, VI, VJ, VK, VL, VM, VN, VO, VP, VQ, VR, VS, VT, VU, VW, VX, VY, VZ, WA, WB, WC, WD, WE, WF, WG, WH, WI, WJ, WK, WL, WM, WN, WO, WP, WQ, WR, WS, WT, WU, WV, WW, WX, WY, WZ, XA, XB, XC, XD, XE, XF, XG, XH, XI, XJ, XK, XL, XM, XN, XO, XP, XQ, XR, XS, XT, XU, XV, XW, XX, XY, XZ, YA, YB, YC, YD, YE, YF, YG, YH, YI, YJ, YK, YL, YM, YN, YO, YP, YQ, YR, YS, YT, YU, YV, YW, YX, YY, YZ, ZA, ZB, ZC, ZD, ZE, ZF, ZG, ZH, ZI, ZJ, ZK, ZL, ZM, ZN, ZO, ZP, ZQ, ZR, ZS, ZT, ZU, ZV, ZW, ZX, ZY, ZZ

14th June 1991

EUROPEAN PATENT OFFICE

31 JUL 1991

WES L. ARLA

This source lists the patent family members published in the parent document and in the above-mentioned international search report. The numbers are as entered in the European Patent Office (EPO) file on 12/07/91. The European Patent Office is not liable for those particulars which are merely given for the purpose of information.

Parent document and its search report	Publication date	Patent family members	Publication date
EP-A- 0219828	29-04-87	US-A- 4755954	21-08-88
		JP-A- 62081446	16-04-87
		US-A- 4853035	01-08-89
		US-A- 4857189	16-08-89
WO-A- 8911552	10-11-89	US-A- 4938209	03-07-90
		EP-A- 0417206	28-03-91
EP-A- 0104774	04-04-84	AU-B- 569476	04-02-88
		AU-A- 1946283	25-02-89
		CA-A- 1196456	31-12-85
		GB-A- 2126935	04-04-84
		JP-A- 89064735	12-04-84
		US-A- 4671272	18-02-88

For more details about this patent, see Official Journal of the European Patent Office, No. 11/93

第1頁の続き

⑤Int. Cl. \*

C 22 C 23/02

識別記号

庁内整理番号

6919-4K

②発明者 チャン, チン・フオン

②発明者 レイボルド, デレク

アメリカ合衆国ニュージャージー州07950, モーリス・ブレインズ, リン・ドライブ 595

アメリカ合衆国ニュージャージー州07834, デンヴァイル, ホリゾン・ドライブ 2